



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 7月30日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第216654号

出 願 人

Applicant(s):

旭化成株式会社

RECEIVED  
OCT 25 2001  
TC 1700 MAIL ROOM

2001年 8月17日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造

出証番号 出証特2001-3073580

【書類名】 特許願

【整理番号】 11P641

【提出日】 平成11年 7月30日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08G 16/06

【発明者】

    【住所又は居所】 岡山県倉敷市潮通 3 丁目 1 3 番 1 旭化成工業株式会社  
内

    【氏名】 二井野 雅彦

【発明者】

    【住所又は居所】 岡山県倉敷市潮通 3 丁目 1 3 番 1 旭化成工業株式会社  
内

    【氏名】 小松 純夫

【特許出願人】

    【識別番号】 0000000033

    【氏名又は名称】 旭化成工業株式会社

    【代表者】 山本 一元

【代理人】

    【識別番号】 100103436

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 武井 英夫

【選任した代理人】

    【識別番号】 100068238

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 清水 猛

【選任した代理人】

    【識別番号】 100095902

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 伊藤 穰

【選任した代理人】

【識別番号】 100108693

【弁理士】

【氏名又は名称】 鳴井 義夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033396

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

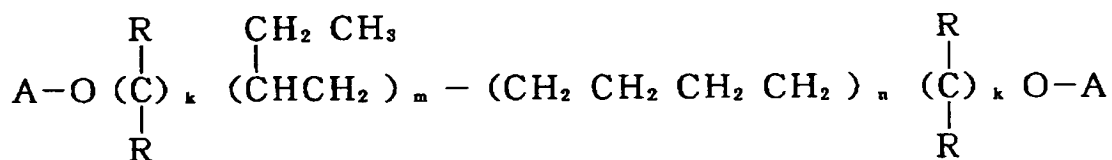
【発明の名称】 新規なポリアセタール樹脂及びその組成物と成形体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記の式 1 で表される数平均分子量 10,000～500,000 の新規な A-B-A 型ブロックコポリマー。

【化 1】

〔式 1〕

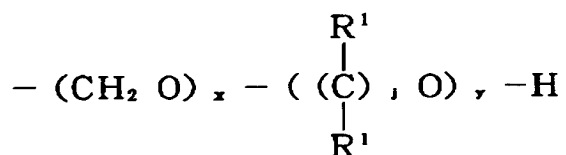


〔式中、A 以外（以下「B ブロック」という）は、 $m=70\sim98$  モル%、 $n=2\sim30$  モル%、 $m+n=100$  モル%であり（ $n$  は  $m$  に対してランダム或いはブロックで存在する）、数平均分子量 500～10,000 である両末端をヒドロキシアルキル化された水素添加液状のポリブタジエン残基。但し、B ブロックはヨウ素価  $20\text{ g-I}_2/100\text{ g}$  以下の不飽和結合をもつものであってもよい。 $k$  は 2～6 から選ばれる整数であり 2 つの  $k$  は各々同一であっても異なってもよい。 $R$  は水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基より選られ各々同一であっても異なってもよい基。

A は以下の式 2 で表されるポリアセタールコポリマー残基。

【化 2】

〔式 2〕



（ $R^1$  は水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基より選られ各々同一であっても異なってもよい基。 $j$  は 2～6 から選ばれる整数。 $x=95\sim99.9$  モル%、 $y=5\sim0.1$  モル%、 $x+y=100$  モル%、

y は x に対してランダムに存在する。)

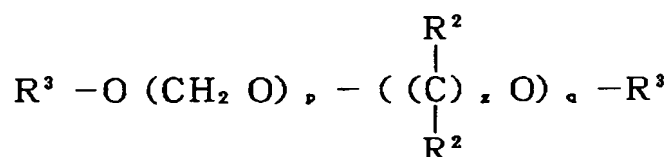
式 1 中、2 つの A ブロックの平均の数平均分子量は 5, 0 0 0 ~ 2 5 0, 0 0 0。]

【請求項 2】 (1) 請求項 1 記載の A - B - A 型ブロックコポリマー 2 0 ~ 1 0 0 重量%と、

(2) 次の式 3 で表されるポリアセタールコポリマー 0 ~ 8 0 重量%と、

【化 3】

〔式 3〕



(式中、 $R^3$  は水素、アルキル基、置換アルキル基から選ばれ各々同一であっても異なってもよい基であり、 $R^2$  は水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基より選ばれ各々同一であっても異なってもよい基。z は 2 ~ 6 から選ばれる整数。p = 9 5 ~ 9 9. 9 モル%、q = 5 ~ 0. 1 モル%、q は p に対してランダムに存在する。p + q = 1 0 0 モル%、数平均分子量は 1 0, 0 0 0 ~ 5 0 0, 0 0 0。)

(3) (1) 及び (2) の総量 1 0 0 重量部に対し、エチレン単位が 1 0 ~ 7 0 モル%、 $\alpha$ -オレフィン単位が 3 0 ~ 9 0 モル%の数平均分子量 5 0 0 ~ 1 0, 0 0 0 の液状エチレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体 0. 1 ~ 6 重量部、よりなる新規なポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 3】 請求項 2 の (1) 及び (2) 成分の総量 1 0 0 重量部に対し、炭素数 1 2 ~ 2 2 の脂肪酸からなるジ脂肪酸カルシウムの中から選ばれた 2 種以上を 0. 0 1 ~ 0. 2 重量部 (総量) を配合してなる請求項 2 記載の新規なポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 4】 請求項 2 の (1) 及び (2) 成分の総量 1 0 0 重量部に対し、炭素数 1 2 ~ 2 2 の脂肪酸からなるエチレングリコールジ脂肪酸エステルの中から選ばれる 2 種以上 0. 0 1 ~ 0. 9 重量部 (総量) を更に配合してなる請求

項 2 又は 3 記載の新規なポリアセタール樹脂組成物。

【請求項 5】 請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のブロックコポリマー或いはポリアセタール樹脂組成物を射出成形してなる成形体。

【請求項 6】 成形体がピッチ円直径が 6 0 m m 以上の大口径ギアである請求項 5 記載の成形体。

【請求項 7】 成形体がピッチ円直径が 1 0 0 m m 以上の大口径ギアである請求項 5 記載の成形体。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ギア材として 1. 早い結晶化時間に基づくハイサイクル性及び 2. 成形後の高い真円度及び 3. 長時間放置後の低後収縮性及び 4. ギア耐久性とを合わせもつ新規なポリアセタール樹脂及びその樹脂組成物と成形体に関するものである。

特に強調すると、本発明は、結晶核剤を添加することなく早い結晶化時間を実現させ、更に高い真円度と長期に渡る優れた寸法特性と優れたギア耐久性を併せ持つ新規なポリアセタール樹脂及びその組成物と成形体に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

ポリアセタール樹脂は通常ホルムアルデヒドを単独重合するか、或いはホルムアルデヒド、トリオキサンと環状エーテルとを共重合することによって得られる撓動性に優れた材料であり、ギア材として好ましく使用されている。しかしながら、射出成形法によりピッチ円直径が 6 0 m m 以上の大口径のギアの成形に用いる場合は、必ずしも一般に市販されているポリアセタール樹脂そのものでは十分に満足する大口径ギアは得られていないのが実状である。

その理由は、まず 1. 大口径ギアになる程肉厚になる為、従来以上に早い結晶化速度をもつ材料でないと射出成形サイクルが伸びてしまい生産性が低下すること、 2. 大口径になる程ギア射出成形後の真円度が不足すること、次に 3. 大口径になる程射出成形後の長期放置後の寸法が安定しないこと、更に 4. 大口径に

なる程、材料の性能であるギア耐久性が不足してしまうことである。

【0 0 0 3】

上記 1. が適していない材料を使いギアを射出成形した場合、ギアが厚肉となり冷却時間が伸びるので、成形の生産性が落ちるという問題があった。2. が適していないギアを使用した複写機やプリンターは、動力伝達精度が落ちドット間隔にズレを生じ、印字／描画が鮮明に行われれないという問題があった。又 3. が適していないギアを使用した複写機やプリンターは長期使用時にギア同士がピッチ点での噛み合わせではなくなり（ひどい場合はギア同士の噛み合わせもできなくなる）、回転伝達に振動むらを発生し、印字／描画にずれを発生させるという問題があった。又 4. が適していないギアを使用した複写機やプリンターは長期使用時にギアが摩滅し破壊するか或いは疲労で歯折れが起こってしまい複写機やプリンターの機能が長期に渡り保証できないという問題があった。

【0 0 0 4】

次に本願に近い従来技術を紹介する。

特開平 1 1 - 5 1 1 5 4 号公報には、特定のモノマー組成からなるポリオキシメチレン共重合体、或いは該共重合体に  $\alpha$ -オレフィンオリゴマーや無機フィラー等を添加した組成物からなるピッチ円直径が 6 0 m m 未満（実施例にはモジュール 1. 0、歯数 5 4 の歯車が記載されており、この歯車のピッチ円直径は  $1. 0 \times 5 4 = 5 4 \text{ m m}$ ）の歯車が低い回転伝達誤差をもち且つグリス塗布エージング後の許容トルクの低下が少ないことが開示されているが、この技術は本願でいう大口径ギア材の開発を目的にしたものではないばかりか、当然、本願でいう大口径ギア材としての要求性能を満たしていない。

【0 0 0 5】

また、特開平 4 - 3 0 6 2 1 5 号公報には、ポリメチレン単位（水素添加ポリブタジエンを含む）をもつポリアセタールブロック共重合体がスラスト型摩擦摩耗試験において優れた耐摩擦摩耗性をもつことが開示されているが、本願の目的である大口径ギアに適した材料開発を目的とするものではない。また、特開平 4 - 3 0 6 2 1 5 号公報には、その第 4 頁 2 3 ～ 2 4 行に「水添ポリブタジエンとは側鎖を有する水添ポリブタジエンを含むものである。」と記載があるのみで、

該公報ではBブロックはあくまでも側鎖のないポリメチレン単位をもつポリアセタールブロックコポリマーを目指したものであると言えるが、一方、本願でいうBブロックは1, 2結合ポリブタジエン構造の多い(側鎖の多い)特定の構造が必要であることを目指したものであることから、該公報発明と本発明とは目的が全く異なるものであることが判る。

## 【0006】

更に、特開H4-306215号公報では本発明でいうBブロックが両末端にヒドロシアルキル残基をもつことも示唆していない(該公報ではヒドロキシル基残基をもつことは示唆しているがヒドロシアルキル基の必要性を示唆していない。)。更に述べると本願のA-B-A型ブロックコポリマーに特定のエチレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体を配合してなる組成物を示唆してはいない。

以上をまとめると、上記の2つの本発明の近縁技術(特開平11-51154号公報及び特開平4-306215号公報)においては、いずれも本発明でいう大口径ギア材としての要求性能付与を目的としたものではなく、本発明を示唆してない。

## 【0007】

以下に本発明にもう少し関連する従来技術を述べておく。

特開平3-21657号公報には、ポリアセタールコポリマーと末端基に特定の異種ブロックをもつポリアセタールホモポリマー(A-Bタイプブロックコポリマー)とからなる組成物からなる成形体が加熱後の寸法変化が少ないことが開示されているが、まず、特開H3-21657号公報における寸法安定性とは金型寸法66mmで厚み1mmの流動方向の寸法安定性を示したものであり、多方向に流動するギアとは全く異なる寸法安定性である。また、本発明におけるブロックコポリマーはA-B-A型であるばかりか、Aブロックはポリアセタール樹脂コポリマーであり、特開平3-21657号公報におけるA-Bタイプブロックコポリマーとは、全く思想を異にするものである。

## 【0008】

また特開平5-9363号公報には、末端基に特定の異種ブロックをもつポリ



アセタールホモポリマー（A-Bタイプブロックコポリマー）と重合度10～500のオレフィン化合物からなる組成物がスラスト型摩擦摩耗試験に優れることが開示されており、必要に応じポリオキシメチレンを更にブレンドすることができることが開示されている。しかしながら、本発明におけるブロックコポリマーとは全く異なる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、大口径ギア材として必要な1. ハイサイクル性、2. 高いギア真円度、3. ギアの低後収縮性、4. 高いギア耐久性の4つを同時に満足させる材料を提供することであり、更にその材料を用いて射出成形した成形体、具体的には、ピッチ円径60mm以上の大口径ギアを提供するものである。

【0010】

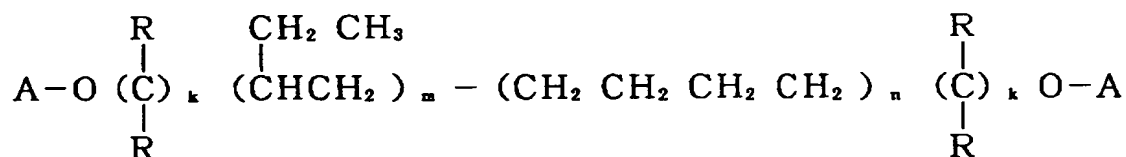
【発明を解決するための手段】

本発明者らは、下記式1で表される数平均分子量10,000～500,000の新規なA-B-A型ブロックコポリマー及びその組成物が、大口径ギア材として必要な1. ハイサイクル性、2. 高いギア真円度、3. ギアの低後収縮性、4. 高いギア耐久性の4つを同時に満足させることができることを見だし、本発明に到達した。

【0011】

【化4】

〔式1〕



〔式中、A以外（以下「Bブロック」という）は、m=70～98モル%、n=2～30モル%、m+n=100モル%であり（nはmに対してランダム或いはブロックで存在する）、数平均分子量500～10,000である両末端をヒドロキシアシル化された水素添加液状のポリブタジエン残基。但し、Bブロック

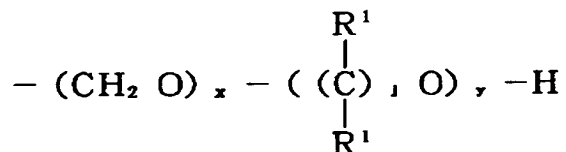
はヨウ素価  $20 \text{ g} - \text{I}_2 / 100 \text{ g}$  以下の不飽和結合をもつものであってもよい。 $k$  は 2 ～ 6 から選ばれる整数であり 2 つの  $k$  は各々同一であっても異なってもよい。 $R$  は水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基より選ばれ各々同一であっても異なってもよい基。

A は以下の式 2 で表されるポリアセタールコポリマー残基。

【0012】

【化 5】

〔式 2〕



( $\text{R}^1$  は水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基より選ばれ各々同一であっても異なってもよい基。 $j$  は 2 ～ 6 から選ばれる整数。 $x = 95 \sim 99.9$  モル%、 $y = 5 \sim 0.1$  モル%、 $x + y = 100$  モル%、 $y$  は  $x$  に対してランダムに存在する。)

式 1 中、2 つの A ブロックの平均の数平均分子量は 5,000 ～ 250,000。]

【0013】

以下に本発明について詳細に説明する。

式 1 の A-B-A 型ブロックコポリマーを構成する両末端をヒドロキシアルキル化された水素添加液状ポリブタジエン残基、即ち B ブロックの水素添加前のプレポリマーは、ブタジエン（生産性等の為に必要に応じ 5% 以下程度の他のビニルモノマー或いは共役ジエンを合わせて使用することもできる）をナトリウム、リチウム等のアルカリ金属、又は、アルカリ金属と多芳香族化合物との錯体を触媒としてアニオン重合させ、次いでアルキレンオキシドを反応させ、塩酸、硫酸、酢酸等のプロトン酸で処理する方法により得ることができるが、ブタジエンを過酸化水素を反応開始剤として重合させる方法では重合できない。即ち、後者のラジカル重合法では、B ブロックの両末端にヒドロキシアルキル基を導入するこ

とができない。この両末端にあるヒドロキシアルキル基は、本願の A-B-A 型ブロックコポリマーの重合において重要な役割を果たす。このヒドロキシアルキル基がないと重合したブロックコポリマーの特性が本発明の目的に適さない。本発明における好ましいプレポリマーの重合方法としては、ルイス塩基型化合物とアルカリ金属と予めブタジエンを反応させ二量体ジアニオンを合成させ（特公昭 40-7051 号公報参照）、次いでアルキレンオキシドを反応させ、塩酸等のプロトン酸で処理する方法が好ましい。

## 【0014】

次に、このプレポリマーを水素添加する方法について述べる。

水素添加の方法は、水素添加触媒として、ニッケル、コバルト、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金などを用いて水素添加することができる。好ましい水素添加方法としては、反応溶媒として、アルコールと脂肪族炭化水素を用いて水素添加する方法である（特開平 7-247302 号公報参照）。

本発明の B ブロックとしての水素添加率は 100%（不飽和結合をもたない構造）が好ましいが、水素添加率が 100% でなくても、ヨウ素価  $20\text{ g-I}_2 / 100\text{ g}$ （JIS-K-0070 に準ずる）以下の範囲で不飽和結合を含むものであれば本願の目的とする大口径ギア材としての要求に合致することを我々は確認した。

## 【0015】

一般的に、ポリブタジエンとしては、Co などの遷移金属を触媒とした配位イオン重合で製造された 1, 4 型を多く含むものが工業的によく知られている。またそれ以外の重合法で 1, 4 型が多いポリブタジエンの製造方法としては、ラジカル触媒（特開平 5-59218 号公報参照）や塩化ロジウム（III）触媒又はアルキルリチウムを重合触媒として用いることにより製造する方法が知られている。一方、1, 2 型を多く含む液状の分子量 10,000 以下のポリブタジエンはブタジエンを Na で重合する方法や Pd や Mo などの遷移金属触媒を用いて重合することにより製造される。本発明の B ブロックはこのような公知の方法の中でもアニオン重合後にアルキレンオキシドを付加させ更に水素添加するという限られた方法で製造することができる。

## 【0016】

本発明でいうBブロックは式1のm即ち、1, 2型が70~98モル%、n即ち1, 4型が2~30モル%とすることが必要である。mが98モル%を越えても70モル%未満でも本願における大口径ギア材としての要求事項を満足することはできない。好ましくは、大口径ギア材として適することから $m=80\sim95$ モル%である。又、nはmに対してランダム或いはブロックで存在する。好ましくは本願における大口径ギア材としての要求事項に適することからランダムである。

また、Bブロックの両末端をヒドロキシアルキル化された水素添加液状ポリブタジエンの数平均分子量は、500~10,000であることが必要である。500未満でも10,000を越えても本願における大口径ギア材としての要求事項を満足することはできない。好ましい数平均分子量は、大口径ギア材として適することから2,000~5,000である。また、好ましい分子量分布( $M_w/M_n$ )としては、大口径ギア材として適することから2未満である。

分子量の測定方法は、浸透圧法や末端定量法或いはGPC法により測定することができる。例えば、ウオターズ社製150c-GPC装置で、1, 2, 4-トリクロロベンゼンをキャリアとして用い、140℃の温度で、ポリスチレン標準試料で換算して測定することができる。

## 【0017】

次に、Bブロックの両末端をヒドロキシアルキル化された水素添加液状ポリブタジエンの末端を構成するヒドロキシアルキル基について説明する。

ヒドロキシアルキル基としては式1(式中、 $k=2\sim6$ から選ばれる整数であり2つのkは各々同一であっても異なってもよい。Rは水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基より選ばれ各々同一であっても異なってもよい。)で表される。

具体的には、ヒドロキシエチル残基、ヒドロキシプロピル残基、ヒドロキシブチル残基、ヒドロキシペンチル残基、ヒドロキシヘキシル残基及びそれらのアルキル或いはアリール基置換体残基であり、製造法としては、それぞれの残基に相当するアルキレンオキシド或いは置換アルキレンオキシドをポリブタジエンの両

末端に存在するリビングアニオンと反応させることにより合成することができる。

当然、本発明におけるBブロックを構成する両末端ヒドロキシアシル化された水素添加液状ポリブタジエンはポリブタジエンをヒドロキシアシル化した後、更に水素添加することによって合成される。

好ましくは、大口径ギア材として適することから、ヒドロキシエチル残基である。

#### 【0018】

次に、このBブロックである両末端をヒドロキシアシル化された水素添加ポリブタジエンを用いて本願のA-B-A型ブロックコポリマーを重合する方法について述べる。

本願におけるブロックコポリマーは、重合後Bブロックを構成する両末端ヒドロキシアシル化された液状水素添加ポリブタジエンを連鎖移動剤として存在させた条件下で、トリオキサンと環状ホルマール（及び／又は環状エーテル）とを共重合させることにより重合することができる。上記モノマー以外に必要な応じ、水、メタノール、メチラール等の分子量調節剤をさらに存在させて共重合させることができる。具体的条件としては、両末端ヒドロキシアシル化された液状水素添加ポリブタジエンを連鎖移動剤として存在させること以外は、特開平9-221579号公報及び特開平9-241342号公報に書かれてある製造条件で製造することができる。

#### 【0019】

重合触媒としては、ルイス酸、プロトン酸及びそのエステル又は無水物等のカチオン活性触媒が好ましい。ルイス酸としては、例えば、ホウ酸、スズ、チタン、リン、ヒ素及びアンチモンのハロゲン化物等が挙げられ、具体的には三フッ化ホウ素、四塩化スズ、四塩化チタン、五フッ化リン、五塩化リン、五フッ化アンチモン及びその錯化合物又は塩が挙げられる。また、プロトン酸、そのエステル又は無水物の具体例としては、パークロル酸、トリフルオロメタンスルホン酸、パークロル酸-3級ブチルエステル、アセチルパークロラート、トリメチルオキソニウムヘキサフルオロホスフェート等が挙げられる。中でも、三フッ化ホウ素

、三フッ化ホウ素水和物、酸素原子又は硫黄原子を含む有機化合物と三フッ化ホウ素との配位錯化合物が好ましく、具体的には、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル、三フッ化ホウ素ジ- $n$ -ブチルエーテルが好適例としてあげられる。これらの重合触媒の使用量はトリオキサン 1 モルに対し  $1 \times 10^{-6}$  モル～ $1 \times 10^{-3}$  モルが好ましく、 $1 \times 10^{-5}$  モル～ $1 \times 10^{-4}$  モルが更に好ましい。

#### 【0020】

重合方法としては、特に制約はないが、好ましくは、塊状重合法を挙げることができ、この塊状重合はバッチ式、連続式のいずれであってもよい。この塊状重合は、熔融状態にあるモノマーを用い、重合の進行とともに固体塊状ポリマーを得る方法である。

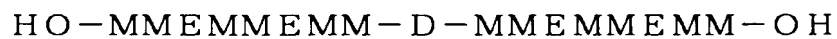
重合された新規なブロックコポリマー中の触媒の失活方法は、前記の重合反応によって得られたブロックコポリマーをアンモニア、トリエチルアミン、トリ- $n$ -ブチルアミン等のアミン類、又はアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の水酸化物、無機酸塩、有機酸塩等の触媒中和失活剤の少なくとも一種を含む水溶液又は有機溶剤溶液中に投入し、スラリー状態で一般的には数分～数時間攪拌することにより行われる。触媒中和失活後のスラリーは濾過、洗浄により、未反応モノマーや触媒中和失活剤、触媒中和失活塩を除去した後、乾燥する。

また、アンモニア、トリエチルアミン等の蒸気とブロックコポリマーとを接触させて重合触媒を失活させる方法や、ヒンダードアミン類、トリフェニルホスフィン及び水酸化カルシウム等のうち少なくとも一種と重合したブロックコポリマーとを混合機で接触させて触媒を失活させる方法も用いられる。

#### 【0021】

次に、重合触媒失活後のブロックコポリマーの末端安定化処理方法について述べる。

重合されたブロックコポリマーは以下のモデル構造で表すことができ、末端に熱的に不安定なヒドロキシポリオキシメチレン鎖をもつ。不安定末端鎖は、ブロックコポリマーの融点以上に加熱する方法や更に塩基性物質と接触させる方法により取り除くことができる。



(アンダーライン; 不安定末端鎖、M; オキシメチレン基、E; 環状ホルマール又は環状エーテル残基、D; ヒドロキシアルキル化された水素添加液状ポリブタジエン残基、EはMに対してランダムに挿入される。)

→  $\text{HO}-\text{EMMEMM}-\text{D}-\text{MEMME}-\text{OH}+4\text{M}$  (ホルムアルデヒド)

具体的には、2軸押出機等で溶融させたブロックコポリマーにアンモニア、トリエチルアミン、トリブチルアミン等の塩基物質(必要に応じ水を共存させる)を接触させ、次いで混練し、接触させた塩基物質の蒸気およびホルムアルデヒドを除去させる方法が好ましい。

このように重合されたブロックコポリマーは触媒失活及び不安定末端鎖の除去を経て実用に供される。

#### 【0022】

次に、本願におけるブロックコポリマーを構成する両末端のAブロック及びそれに使用される環状ホルマール(又は環状エーテル)について式2で説明する。

式2中、x単位は開環重合したトリオキサンに起因するオキシメチレン単位であり、y単位は開環重合した環状エーテルに起因するオキシアリキレン単位である。y単位はx単位に対し、ランダムに存在する。x=95~99.9モル%であり、y=5~0.1モル%で、x+y=100モル%である。この範囲を外れると本願でいう大口径ギア材として適さなくなる。

好ましい範囲は、本発明の要求事項に適することからy=0.3~2モル%である。jは2~6から選ばれる整数である。R<sup>1</sup>は水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基より選ばれ各々同一であっても異なってもよい。

具体的な環状ホルマール(又は環状エーテル)残基は、エチレンオキシド残基、プロピレンオキシド残基、1,3-ジオキサラン残基、1,3,5-トリオキセパン残基、ジエチレングリコールホルマール残基、1,4-ブタンジオールホルマール残基、1,3-ジオキサン残基などから選ばれる1種以上である。中でもブロックコポリマーの生成率からして好ましい環状ホルマール(又は環状エーテル)残基は、1,3-ジオキサラン残基、1,3,5-トリオキセパン残基、1,4-ブタンジオールホルマール残基であり、特に好ましくは1,3-ジオキ

ソラン残基である。

【0023】

特に2-メチル-1,3-ジオキソランの含有量が500ppm以下で且つパーオキシサイドの含有量が過酸化水素換算で15ppm以下で且つ少なくとも1種のヒンダードフェノールが10～500ppm添加された1,3-ジオキソランを用いて重合する方法が好ましい。2-メチル-1,3-ジオキソランの含有量はジーエルサイエンス(株)製ガスクロパック55を装着したガスクロマトグラフィーで水素炎イオン検出器により測定することができ、その際パーオキシサイドの含有量は、フラスコ内にイソプロピルアルコール40ml、ヨウ化ナトリウム飽和溶液(NaIをイソプロピルアルコールで溶解)10ml、酢酸2ml及び1,3-ジオキソラン25gを加え、100℃で約5分間環流し、その後直ちに0.01Nチオ硫酸ナトリウムで、フラスコ内の混合物の色が黄色から無色になるまで滴定する(この時の滴定量をAmlとする。)。又、空滴定として、1,3-ジオキソランを用いず上記と同じ操作を行う(この時の滴定量をBmlとする。)。1,3-ジオキソラン中のパーオキシサイド量は、過酸化水素として、次の式4で求められる。

【0024】

[式4]

$$\text{パーオキシサイド量(過酸化水素に換算した値, ppm)} = (A - B) \times 17 \times 0.01 / (25 \times 1000) \times 10^6$$

次に分子量について述べる。

式1中、2つのAブロックの平均の数平均分子量は5,000～250,000であり、式1のブロックコポリマーの数平均分子量は10,000～500,000である。この範囲を外れると本発明の要求事項に適さない。ここでいう2つのAブロックの平均の数平均分子量とは、次の式5で表される。

[式5]

(A-B-A型ブロックコポリマーの数平均分子量-重合に使用したヒドロキシアルキル化された水素添加液状ポリブタジエンの数平均分子量) / 2  
好ましい2つのAブロックの平均の数平均分子量は、本発明の要求事項に適す



ることから 10,000~100,000 であり、好ましくは 20,000~200,000 の範囲である。

#### 【0025】

ヒドロキシアルキル化された水素添加液状ポリブタジエンの数平均分子量は前記の GPC 法で測定することがで、重合されたブロックコポリマーの数平均分子量の求め方について次に述べる。

重合されたブロックコポリマーの数平均分子量は、未反応のヒドロキシアルキル化された水素添加液状ポリブタジエンを除いた後、ブロックコポリマーを無水酢酸と融点以下の温度で反応させ両末端をアセチル化し、赤外吸収スペクトルを用いてアセチル化された末端数を定量することにより計算することができる他、GPC 法により求めることができる

GPC の具体的な条件としては、例えば、東ソー（株）製 HLC-8120 及びカラムとして昭和電工（株）製 HFIP806（30cm カラム 2 本）、キャリアとしてヘキサフルオロイソプロパノール（以後「HFIP」と呼ぶ）、標準試料としてポリマーラボラトリー社製 PMMA を用いて、温度 40℃、流量 0.5ml/分で測定することができる。

#### 【0026】

次に重合されたブロックコポリマーの同定の方法について述べる。

まず第 1 に連鎖移動していないヒドロキシアルキル化された水素添加液状ポリブタジエンの定量法について述べる。その為には重合されたブロックコポリマーをまず HFIP 或いはジメチルホルムアミドなどの良溶媒に一旦溶解させ（溶解の為に場合によりブロックコポリマーの融点以下に加熱をする）水、アルコールなどの貧溶媒を添加してブロックコポリマーのみを再沈殿させることにより連鎖移動していないヒドロキシアルキル化された水素添加液状ポリブタジエンを取り除くと同時に定量することができる。詳細な条件設定には、予め使用したヒドロキシアルキル化された水素添加ポリブタジエンと A ブロックに相当するポリアセタールコポリマーとを溶融混練した試料を作成しておき、その試料からブレンドされたヒドロキシアルキル化された水素添加ポリブタジエンが全て取り除けるかを確認し条件設定を行わなければならない。

【 0 0 2 7 】

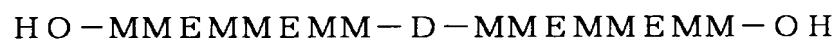
第 2 に重合されたブロックコポリマーを構成するモノマー組成の分析について述べる。

上記の方法で連鎖移動していない水素添加液状ポリブタジエンを取り除いたブロックコポリマーを塩酸などの酸性水溶液中で加水分解させるとオキシメチレン単位の繰り返しよりなる部分はホルムアルデヒドとなり、ポリオキシメチレン中にランダムに挿入されたオキシアルキレンユニットの部分はアルキレングリコールとなり、B ユニットの部分は、重合前のヒドロキシアルキル化された水素添加液状ポリブタジエンとなる。ホルムアルデヒド及びアルキレングリコールは水で抽出分離されガスクロマトグラフィーで定量される。ヒドロキシアルキル化された水素添加液状ポリブタジエンは、ホルムアルデヒド及びアルキレングリコールが抽出分離された後の残渣を G P C 分析或いは重量分析することにより定量分析することができる。

【 0 0 2 8 】

第 3 に A - B - A 型か A - B 型かの確認法について述べる。

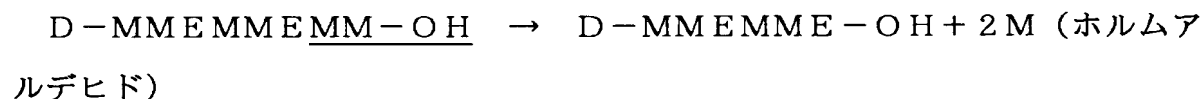
重合後触媒失活されたブロックコポリマーは以下のモデル構造をもち加熱等により不安定末端鎖が除去されることは既に述べた。



(アンダーライン; 不安定末端鎖、M; オキシメチレン基、E; 環状ホルマール又は環状エーテル残基、D; ヒドロキシアルキル化された水素添加液状ポリブタジエン残基、E は M に対してランダムに挿入される。)



もし、ヒドロキシアルキル化された水素添加ポリブタジエンの両末端に存在するヒドロキシル基の片末端のみが重合時に連鎖移動した場合の構造は以下で表され加熱等により発生するホルムアルデヒドの量も半分となる。

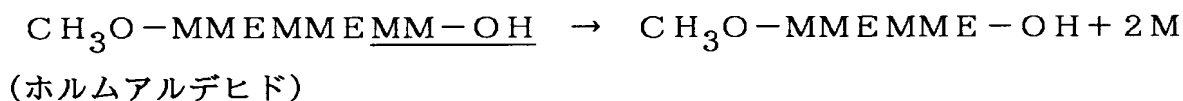


不安定末端鎖が分解して発生するホルムアルデヒドの定量は、重合後触媒の失活されたブロックコポリマーを窒素気流下で 1 9 0 ° C で 3 0 分間加熱し、発生す

ホルムアルデヒドを亜硫酸ナトリウム水溶液に吸収させる。ホルムアルデヒドと亜硫酸ナトリウム水溶液が反応し等モルの水酸化ナトリウムが生成する。生成した水酸化ナトリウムを滴定法によって定量することにより、発生したホルムアルデヒドの量を測定することで行うことができる。

【0029】

一方、ヒドロキシアシル化された水素添加ポリブタジエンの片末端のヒドロキシル基のみが重合時に連鎖移動した場合と同等の不安定末端をもつポリアセタールコポリマーはヒドロキシアシル化された水素添加ポリブタジエンの替わりに等モルのメタノールを存在させること以外は全く同条件でポリアセタールコポリマーを重合させることにより準備することができる。モデル構造で表すと以下のようになる。



従って、メタノールで連鎖移動させて重合したポリアセタールコポリマーから発生するホルムアルデヒドの2倍の量のホルムアルデヒド（モノマー中の不純物、重合収率等を考慮した後、実験精度誤差範囲内で2倍量であればよい）がブロックコポリマーから発生することを確認することでA-B型ではなくA-B-A型のブロックコポリマーであることが確認できる。

このようにして、ブロックコポリマーとメタノールで連鎖移動させたポリアセタールコポリマーから発生したホルムアルデヒドを定量し比較することにより、A-B或いはA-B-Aタイプのブロックコポリマーかが確認される。

【0030】

次に本願請求項2で表される組成物について説明する。

式1、2については既に説明したので省略する。式3で表されるポリアセタールコポリマー中の末端である $\text{R}^3$ は水素、アルキル基、置換アルキル基から選ばれ各々同一であっても異なってもよい。 $\text{R}^2$ は水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基より選ばれ各々同一であっても異なってもよい。 $z$ は2～6から選ばれる整数である。 $p=95\sim99$ 、9モル%、 $q=5\sim0$ 、1モル%、 $q$ は $p$ に対してランダムに存在する。 $p+q=100$ モル

%であるポリアセタールコポリマーである。数平均分子量は、10,000～500,000である。好ましい $q$ は本発明の要求事項に適することから $q=0$ 、3～2モル%である。

具体的に $q$ を構成する環状ホルマール（又は環状エーテル）残基としては、エチレンオキシド残基、プロピレンオキシド残基、1,3-ジオキソラン残基、1,3,5-トリオキセパン残基、ジエチレングリコールホルマール残基、1,4-ブタンジオールホルマール残基、1,3-ジオキサン残基などから選ばれる1種以上の残基である。中でもブロックコポリマーの生成率からして好ましい環状ホルマール（又は環状エーテル）残基は、1,3-ジオキソラン残基、1,3,5-トリオキセパン残基、1,4-ブタンジオールホルマール残基であり、特に好ましくは1,3-ジオキソラン残基である。

#### 【0031】

特に2-メチル-1,3-ジオキソランの含有量が500ppm以下で且つパーオキシサイドの含有量が過酸化水素換算で15ppm以下で且つ少なくとも1種のヒンダードフェノールが10～500ppm添加された1,3-ジオキソランを用いて重合する方法が好ましい。

好ましい数平均分子量は、本発明の要求事項に適することから、20,000～200,000である。

式1、2で表されるブロックコポリマーは、重合段階でモノマー中の水等の不純物の存在の為に或いは意図的にメチラール、メタノールなどの連鎖移動剤を共存させ重合された式3のポリアセタールコポリマーを20重量%未満（ブロックコポリマーを80重量%以上含む）含んでいるものも本願の要求特性を満足することから本発明のブロックコポリマーとして取り扱うことができる。

#### 【0032】

次に本発明のブロックコポリマーを使用した好ましい組成物について述べる。

(1) 式1、2で表されるブロックコポリマー20～100重量%と(2) 式3で表されるポリアセタールコポリマー0～80重量%及び(3) (1) 及び(2) の総量100重量部に対し、エチレン単位が10～70モル%、 $\alpha$ -オレフィン単位が30～90モル%の数平均分子量500～10,000の液状エチレン

- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体 0. 1~6 重量部よりなるポリアセタール樹脂組成物は本発明の要求事項により適した材料となる。

好ましい組成は、本発明の要求事項に適することから、(1) が 30~70 重量%、(2) が 70~30 重量%であり、(3) が 1 重量部~4 重量部である。

#### 【0033】

液状エチレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体の例としては、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1、ウンデセン-1、ドデセン-1、トリデセン-1、テトラデセン-1、ペンタデセン-1、ヘキサデセン-1、ヘプタデセン-1、オクタデセン-1、ナノデセン-1、エイコセン-1、イソブチレン等の脂肪族置換ビニルモノマーの 1 種以上とエチレンとのランダム共重合体が挙げられる。これらのランダム共重合体は数平均分子量が 500~10,000 であり、 $\alpha$ -オレフィン含有量が 30~90 モル%である必要がある。好ましい $\alpha$ -オレフィンは本発明の要求事項に適することから炭素数が 3~20 の $\alpha$ -オレフィンであることが好ましく、更には炭素数 3~4 の $\alpha$ -オレフィンであることが好ましい。

#### 【0034】

数平均分子量としては、先に述べたヒドロキシアルキル化水素添加ポリブタジエンと同様に GPC で測定することができる。好ましい数平均分子量は本発明の要求事項に適することから 3,000~8,000 であり、好ましい分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は 1.3~1.9 である。

液状エチレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体の製造法については、特公平 2-1163 号公報に記載されているようなチーグラ触媒の存在下に水素を分子量調節剤として用いて製造することができる。また、メタロセン触媒、ブルックハート触媒、フェノキシイミン錯体触媒などによっても製造することができる。フェノキシイミン触媒とは、フェノラートとイミンを配位点として有するサリチルアミドイミンとジルコニウムやチタニウム、ハフニウムなどの四属金属との錯体触媒である。本発明における液状エチレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体の製造法としては、チーグラ触媒で製造されたものが好ましい。

## 【0035】

次に、本願組成物に更に添加することができる添加剤について述べる。

前記の(1)及び(2)成分の総量100重量部に対して、液状エチレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体を0.1～6重量部添加したものに、更に炭素数12～22脂肪酸からなるジ脂肪酸カルシウムの中から選ばれる2種以上を0.01～0.2重量部(総量)の範囲で配合すると更に本発明における要求事項に適する組成物が得られる。

また、更には、(1)及び(2)成分の総量100重量部に対して、液状エチレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体を0.1～6重量部添加し、更に炭素数12～22脂肪酸からなるジ脂肪酸カルシウムの中から選ばれる2種以上を0.01～0.2重量部(総量)の範囲で添加し、更に炭素数12～22の脂肪酸からなるエチレングリコールジ脂肪酸エステルの中から選ばれる2種以上0.01～0.9(総量)重量部配合すると更に本発明における要求事項に更に適する組成物が得られる。

## 【0036】

次に、本願のブロックコポリマー或いはその組成物からなる成形体について述べる。

本発明のブロックコポリマー或いはその組成物からなる成形体は、射出成形法、ホットランナー射出成形法、アウトサート成形法、インサート成形法、中空射出成形法、金型の高周波加熱射出成形法、圧縮成形法、インフレーション成形、ブロー成形、押出成形或いは押出成形品の切削加工等の成形法で成形される。好ましくは本発明の要求性能に適することから、射出成形法で成形された成形体である。

又、好ましい成形体としては、本願のブロックコポリマー或いはその組成物を用いてピッチ円直径60mm以上の大口径ギアに射出成形されたギアであり、更に好ましくはピッチ円直径100mm以上の大口径ギアである。

特に好ましい成形体は、射出成形されたピッチ円直径60mm以上のプリンター、複写機用の大口径ギア及びピッチ円直径100mm以上のプリンター、複写機用の大口径ギアである。

本発明の成形体は、必要に応じレーザーマーキング、ホットスタンピング、塗装、印刷、メッキ等の装飾や溶着、接着、アニーリング等の後処理を施されて使用する。

## 【 0 0 3 7 】

本発明のブロックコポリマー或いはその組成物には、前記以外の添加剤を所望に応じて添加することができる。例えば、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、ヒンダートアミン系光安定剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ポリアミド、メラミン、メラミン誘導体、ポリ-β-アラニン共重合体、ポリアクリルアミド等のホルムアルデヒド補足剤、ガラスファイバー、カーボンファイバー、タルク、ウオラストナイト、ハイドロタルサイトなどの無機フィラー、酸化チタン、カーボンブラック、キナクリドン、酸化鉄、チタンイエロー、フタロシアニン、アルミ粉などの顔料、窒化ホウ素等の結晶核剤、グラファイト、二硫化モリブデン、グラフトポリエチレン、PTFE等の固体潤滑剤、エチレンビス脂肪酸アミド等の離型剤、ポリエチレングリコール、導電性カーボンブラック等の帯電防止剤などである。特に酸化防止剤については、トリエチレングリコール-ビス〔3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕を0.1~1.0重量部の範囲で添加することが好ましい。

## 【 0 0 3 8 】

本発明のブロックコポリマー或いはその組成物は、大口径ギア材以外にポリアセタール樹脂が一般的に用いられる摺動部材としても使用することができる。例えば、プリンター・複写機に代表されるOA機器、VTR・ビデオムービーに代表されるビデオ機器、カセットプレイヤー・LD・MD・CD（含CD-ROM、CD-R、CD-RW）・DVD（含DVD-ROM、DVD-R、DVD-RAM、DVD-Audio）・ナビゲーションシステム及びモバイルパーソナルコンピューターに代表される音楽、映像、又は情報機器、携帯電話・ファクシミリに代表される通信機器、自動車用内外装機構部品、使い捨てカメラ・玩具・ファスナー・コンベア・チェーン・バックル・事務機具及び住設機器に代表される工業雑貨などに使用される各種摺動部材などである。

具体的な部品名としては、大口径以外のギア、カム、ギアカム、スライダー、

レバー、キーステム、キートップ、ラチェット、ローラー、アーム、ハンドル、ボタン、フライホイール、クラッチ、関節、軸、軸受け、ガイドローラー、側板、アウトシャーシの樹脂部品、シャーシ、トレイ部材、インナーハンドル、アウトハンドル、スイッチ、スルーアンカー、タンゲ、文字車などである。

【0039】

【実施例】

次に実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

次に実施例／比較例における測定項目と測定条件を述べる。

1. ブロックコポリマー及びポリアセタールコポリマーの分子量測定

東ソー（株）HLC-8120及び昭和電工（株）製HFIP806（30cmカラム2本）、キャリアとしてHFIP、標準試料としてポリマーラボラトリ社製PMMAを用いて、温度40℃、流量0.5ml/minでGPCを測定して求めた。

【0040】

2. ブロックコポリマー及びポリアセタールコポリマーの同定

① ポリマー中の環状ホルマール（又は環状エーテル）に起因するアルキレングリコールの定量は、まずポリマーと1Nの塩酸とを耐圧ビンに仕込み130℃で2時間加熱し、ホルムアルデヒド、アルキレングリコール、そしてヒドロキシアルキル化された液状水素添加ポリブタジエンに加水分解させる。そして分解させた水溶液中にはヒドロキシアルキル化された液状水素添加液状ポリブタジエンは水溶液から相分離しているので、水溶液中のアルキレングリコールをガスクロマトグラフィーで定量した。

② ヒドロキシアルキル化された水素添加液状ポリブタジエンは、上記の加水分解水溶液からポリブタジエンを抽出分離され、ウオーターズ社製150cGPC装置で、1, 2, 4-トリクロロベンゼンをキャリアとして用い140℃の温度で定量した。

③ ブロックコポリマー及びポリアセタールコポリマーの数平均分子量の測定は、東ソー（株）製HLC-8120及びカラムとして昭和電工（株）HFIP



806 (30cmカラム2本)、キャリアとしてHFIPを用い、標準試料としてポリマーラボラトリー社製PMMAを用いて、温度40℃、流量0.5ml/分で測定した。

上記①、②と③とからポリマーのモノマー組成を同定することができる。

【0041】

### 3. 結晶化時間

5mgのサンプルをパーキンエルマー製DSC7により320℃/分で200℃まで昇温し、200℃で2分間ホールドし、80℃/分で150℃に降温させたとき、サンプルホルダーの温度が150℃になってからポリオキシメチレン鎖の結晶化に伴う発熱ピークトップが検出されるまでの時間(秒)である。

【0042】

### 4. 歯車の成形

#### ① 歯車の種類

・ピッチ円直径60mm、モジュール1、歯数60、圧力角20度、歯巾5mm、ウエップ肉厚2mm、ねじれ角0度、ゲート；ウエップ3点ゲート（ゲート径1.2mm）、重量約10gの平歯車

・ピッチ円直径100mm、モジュール1、歯数100、圧力角20度、歯巾15mm、ウエップ肉厚2mm、ねじれ角0度、ゲート；ウエップ8点ゲート（ゲート径1.2mm）、重量約51gの平歯車

#### ② 成形条件

住友重機社製SG50にて、シリンダー温度を180～195℃に設定し、金型温度を80℃で射出速度50～60%、射出圧力60～70%、射出時間10秒、冷却時間15秒で成形した。

また、ギアの重量をピッチ円直径60mmのものは10gにピッチ円直径100mmのものは51gに合わせて成形した。

【0043】

### 5. ギアの真円度の測定

(株)ミットヨ製 真円度円筒形状測定機 ラウンドテストRA-400を使用し、4. で成形されたギアの外周形状を測定し、LSC法（最小二乗中心法に

よって、偏差の二乗和が最小となる円に同心で外接する円と内接する円との半径差を誤差とする方法)で誤差を $\mu\text{m}$ で表したとき、ギアの全ピッチ誤差を真円度とし測定した。この数値が少ない程真円度は高いと判断できる。

【0044】

## 6. ギアの後収縮性

23℃で数ヶ月放置し寸法変化を測定する替わりに、4. で成形したギアを成形後24時間、23℃、50RHに放置した後、ピッチ円直径60mmの場合はゲートとウエルドを結ぶラインの歯先間直径を測定し、ピッチ円直径100mmの場合はゲート間を結ぶラインの歯先間直径を測定する。その後、70℃で4時間アニールし、20時間、23℃、50RHで放置後に再度同直径を測定し、アニール前後での寸法差(収縮方向をプラスで表示)を $\mu\text{m}$ で表した。

【0045】

## 7. ギア耐久性

東芝社製歯車耐久試験測定機器を用い駆動側に市販の一般ポリアセタール樹脂コポリマーであるテナック-C4520製のギアをセット(4. で成形された評価サンプルと同形状のギア)し、従動側に4. で成形され23℃、50RHで放置している評価サンプルをセットし、ピッチ円上の回転速度を0.5m/s、トルクを4.5kgf-cmに設定し、168時間、23℃、50RH雰囲気で連続運転を行った。そのときの駆動及び従動ギア両方の重量減(mg)を摩耗量としギア耐久性とした。この値が低い程ギア耐久性は優れる。但し、この条件で168時間経過する前に歯折れが発生し試験が続けられない場合は、歯折れありとした。

【0046】

(ブロックコポリマー1/比較ポリマー1)

熱媒を通すことのできるジャケット付きの2軸パドル型連続重合機を80℃に調整し、133mol/時間のトリオキサンと環状ホルマールとして3-ジオキソラン(2-メチルー1, 3-ジオキソランの含有量50ppm、過酸化水素換算のパーオキサイド含有量1.2重量ppm、立体障害フェノールとしてテトラキス[メチレン(3, 5-ジ-tert-ブチルー4-ヒドロキシヒドロシナメート)]

メタンが200ppm添加されているもの) 3.5モル/時間と、ナトリウムを触媒としてブタジエンを重合しエチレンオキシドで両末端をヒドロキシアルキル化され次いで水素添加処理された両末端ヒドロキシエチル化された23℃、1気圧で液状の水素添加ポリブタジエン(1,2結合を80モル%、1,4結合を20モル%、1,4結合は1,2結合に対しランダムに存在する。以降断らない限り1,4結合と1,2結合はランダムに存在するものとする。数平均分子量2390、ヨウ素価 $18\text{ g-I}_2/100\text{ g}$ 、 $M_w/M_n=1.5$ )を0.1モル/時間及び重合触媒としてシクロヘキサンに溶解させた三フッ化ホウ素ジ-n-ブチルエーテラートをトリオキサン1モルに対し $5 \times 10^{-5}$ モルになるように連続的に供給し重合を行った。

## 【0047】

重合機から排出されたポリマーをトリエチルアミン1%水溶液中に投入し重合触媒の失活を完全に行った。そのポリマーをろ取し、アセトンで洗浄後、60℃に設定された真空乾燥機で乾燥させた。

そのポリマーをHFIPに溶解させシクロヘキサンを添加しポリマーを再沈殿させた。再沈殿ポリマーと分離されたる液を全て蒸留した後の残渣中のヒドロキシエチル化された液状水素添加ポリブタジエンをウォーターズ社製150cGPC装置で1,2,4-トリクロロベンゼンをキャリアとして用い140℃の温度で分析したが、ヒドロエチル化された水素添加ポリブタジエンは存在しなかった。即ち、全てのヒドロキシエチル化された水素添加ポリブタジエンが連鎖移動されていた。

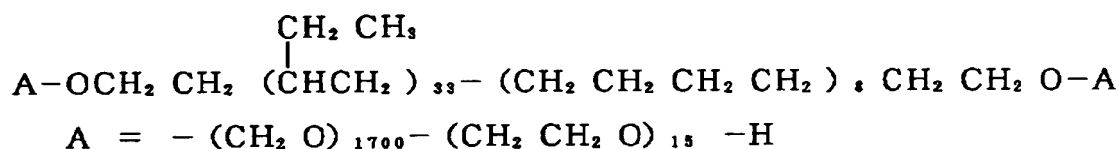
## 【0048】

また、重合・触媒失活・乾燥されたポリマーを窒素雰囲気下で190℃で30分加熱した時に発生した不安定末端鎖に起因するホルムアルデヒドを定量を両末端ヒドロキシエチル化された液状ポリブタジエンの代わりに等モルのメタノールを使って上記と同様に重合・触媒失活・乾燥したポリマーと比較した結果、メタノール重合ポリマーに比べ1.98倍(測定誤差範囲内で2倍)のホルムアルデヒドの発生が確認されたので、A-B型でなくA-B-A型のブロックコポリマーが生成していることが確認された。

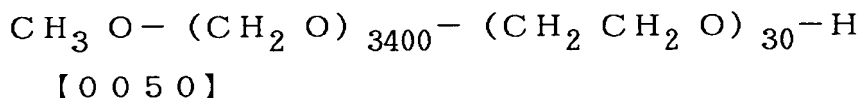
【0049】

また、重合・触媒失活・乾燥されたポリマーの分子量をGPCで同定し、モノマー組成分析を塩酸分解法で行った結果、ポリマー構造は以下であると同定できた。

【化6】



また、比較の為に重合したメタノールを連鎖移動剤として用いて重合・触媒失活・乾燥されたポリマーの構造は以下であった。

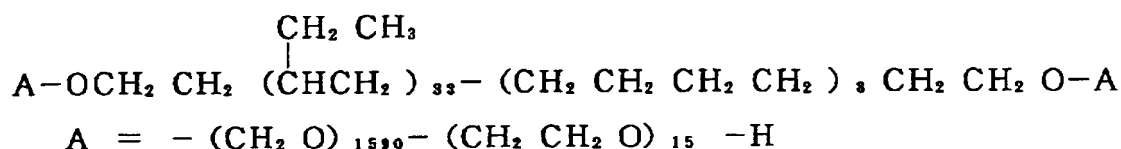


次に、上記ブロックコポリマー100重量部に対し、末端安定化処理剤として、水2重量部及び塩基性物質としてトリエチルアミン1重量部を接触させ溶融混練することで不安定末端であるヒドロキシオキシメチレン基を加水分解し安定化した。安定化に当たっては、まず200℃に設定したベント付きの二軸押出機にブロックコポリマーを供給し溶融混練させる。次いで、押出機の末端安定化ゾーンの手前に水／トリエチルアミンを連続的に供給しブロックコポリマーと混練させる。次いで、脱気ゾーンでホルムアルデヒド、水、トリエチルアミンを除去する方法で行った。この際、脱気ゾーンのベント部の真空度は30torrに設定し脱気を行った。押出機ダイスより得られた重合体はストランドとして押出されペレタイズされた。

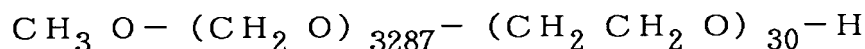
【0051】

こうして得られた末端安定化されたペレットの構造を前記の方法で分析した結果、以下の構造であることが明らかとなった。即ち、平均でAブロックのオキシメチレンが各々110モル加水分解され除去されている（末端安定化）ことが判った。

【化 7】



また比較の為にメタノールで連鎖移動させて重合したものを同様に末端安定化したものの構造を分析した結果、以下であった。即ち 1 1 3 モルのオキシメチレンが加水分解され除去されていた。



【0 0 5 2】

即ちブロックコポリマーより 1 1 0 × 2 モルのオキシメチレンがホルムアルデヒドに分解されており、メタノール連鎖ポリマーより 1 1 3 モルのオキシメチレンがホルムアルデヒドに分解されていたことになるので、これらの比は 2 2 0 / 1 1 3 = 1. 9 5 であり、前記の窒素雰囲気化で発生させたホルムアルデヒドの結果 (1. 9 8 倍) とよく合致している。

こうして得られたブロックコポリマー 1 0 0 重量部に酸化防止剤として、トリエチレングリコールビスー (3 - (3 - t - ブチル - 5 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート 0. 3 重量部と平均粒子径 4 μ に粉碎されたナイロン 6 - 6 を 0. 0 5 重量部とを再度前記の二軸押出機で熔融混練した。

【0 0 5 3】

こうして得られたブロックコポリマー組成物を (ブロックコポリマー 1) と呼ぶ。また、前記のメタノール連鎖で重合したポリマーをブロックコポリマー 1 と同様にして酸化防止剤とナイロン 6 - 6 を熔融混練した組成物を (比較ポリマー 1) と呼ぶ。

このブロックコポリマー 1 と比較ポリマー 1 の結晶化時間及びピッチ円径 6 0 mm 及び 1 0 0 mm に成形したときの真円度及びギアの後収縮性及びギア耐久性を測定した。その結果を以下の表 1 に示す。

また、ブロックコポリマー 1 の製造条件のうち両末端ヒドロキシチル化された

液状水素添加ポリブタジエンの2軸パドル型連続重合機への時間当たりのフィード量を替えたこと以外はブロックコポリマー1と同様に重合・触媒失活・乾燥・末端安定化を行い数平均分子量20,000及び200,000のA-B-A型ブロックコポリマーを得てブロックコポリマー1と同様に酸化防止剤、ナイロン6-6を熔融混練し同様に試験を行った。その結果、ブロックコポリマー1と同等の性能をもっていた。

【0054】

【表1】

表 1

		ブロックコポリマー1	比較ポリマー1
結晶化時間(秒)		20	150
ビッチ円 径 60mm	真円度( $\mu\text{m}$ )	25	30
	後収縮性( $\mu\text{m}$ )	31	48
	ギア耐久性 (mg)	50	168時間以前に歯折れ あり
ビッチ円 径 100mm	真円度( $\mu\text{m}$ )	20	35
	後収縮性( $\mu\text{m}$ )	46	77
	ギア耐久性 (mg)	46	168時間以前に歯折れ あり

【0055】

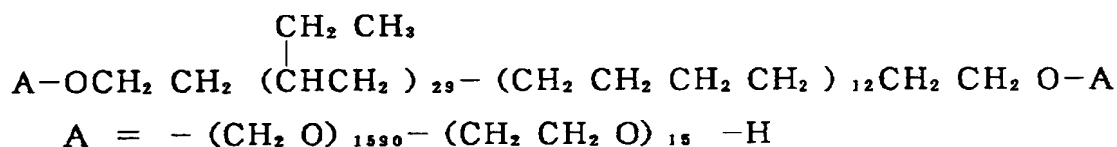
(ブロックコポリマー2~4)

ブロックコポリマー1の両末端ヒドロキシエチル化された液状水素添加ポリブタジエンの替わりに、3種類の両末端ヒドロキシ化された液状水素添加ポリブタジエン(1,2結合のモル%が70モル%、95モル%、98モル%の3種類で数平均分子量はいずれも2390、ヨウ素価はいずれも $18\text{g-I}_2/100$ )

g、 $M_w/M_n$  (3種類共) = 1.5 (ブタジエン) を用いたこと以外はブロックコポリマー 1 と同様に実験を行い更に同様に分析を行い以下 3 種類の構造をもつ重合・触媒失活・乾燥・末端安定化されたポリマーを得た。

【0056】

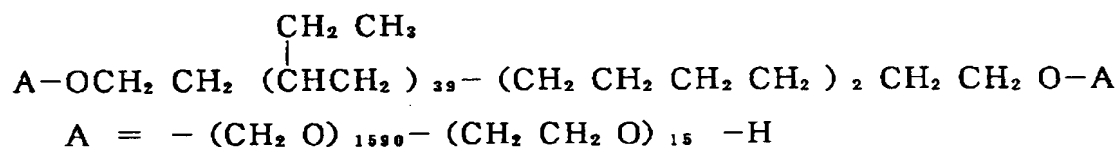
【化 8】



このポリマーとブロックコポリマー 1 と同様にして酸化防止剤及びナイロン 6-6 を溶融混練した。そのポリマー組成物をブロックコポリマー 2 と呼ぶ。

【0057】

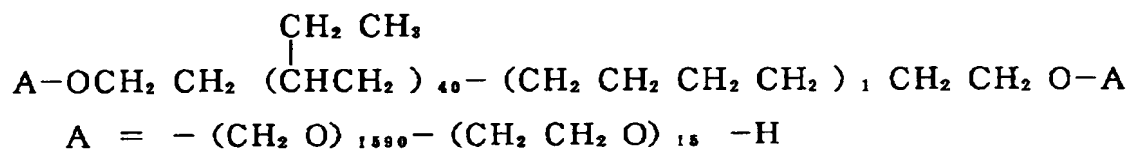
【化 9】



このポリマーとブロックコポリマー 1 と同様にして酸化防止剤及びナイロン 6-6 を溶融混練した。そのポリマー組成物をブロックコポリマー 3 と呼ぶ。

【0058】

【化 10】



このポリマーとブロックコポリマー 1 と同様にして酸化防止剤及びナイロン 6

- 6 を溶融混練した。そのポリマー組成物を比較ポリマー 4 と呼ぶ。

ブロックコポリマー 2 ~ 4 の諸物性を測定した結果を表 2 に示す。

【 0 0 5 9 】

【表 2】

表 2

		ブロックコポリマー 2	ブロックコポリマー 3	ブロックコポリマー 4
結晶化時間 (秒)		22	20	23
ビニル円 径 60mm	真円度 ( $\mu\text{m}$ )	28	25	29
	後収縮性 ( $\mu\text{m}$ )	35	31	37
	ギア耐久性 (mg)	55	50	54
ビニル円 径 100mm	真円度 ( $\mu\text{m}$ )	23	20	23
	後収縮性 ( $\mu\text{m}$ )	49	46	48
	ギア耐久性 (mg)	49	46	49

【 0 0 6 0 】

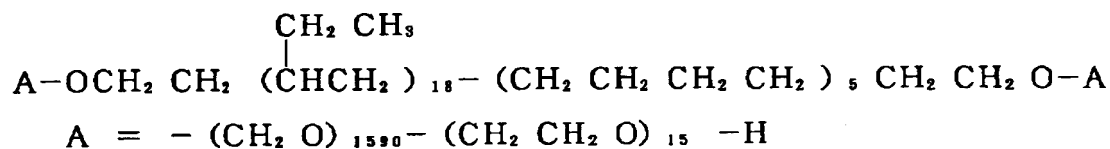
(ブロックコポリマー 5 ~ 8)

ブロックコポリマー 1 の両末端ヒドロキシエチル化された液状水素添加ポリブタジエンの替わりに、数平均分子量を 1 3 9 0、3 3 9 0、4 3 9 0 0、9 3 9 0 と替えた 4 種類の両末端ヒドロキシル化された液状水素添加ポリブタジエン ( 1, 2 結合のモル%が 8 0 モル%、ヨウ素価  $18\text{ g} - \text{I}_2 / 100\text{ g}$ 、 $M_w / M_n = 1.5$  ブタジエン) を用いたこと以外はブロックコポリマー 1 と同様に実験を行い更に同様に分析を行い以下 3 種類の構造をもつ重合・触媒失活・乾燥・末端安定化されたポリマーを得た。

【 0 0 6 1 】



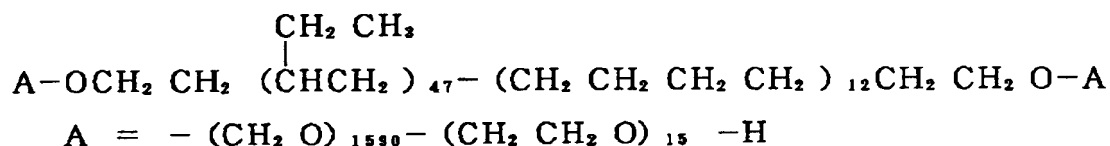
【化 1 1】



このポリマーとブロックコポリマー 1 と同様にして酸化防止剤及びナイロン 6-6 を熔融混練した。そのポリマー組成物をブロックコポリマー 5 と呼ぶ。

【0 0 6 2】

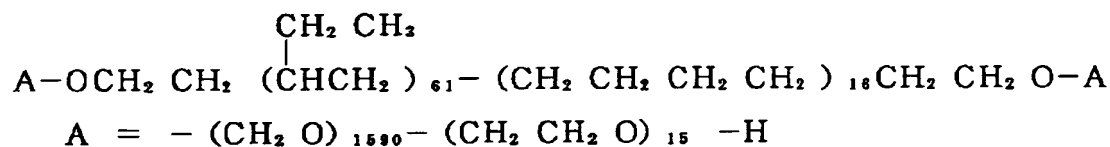
【化 1 2】



このポリマーとブロックコポリマー 1 と同様にして酸化防止剤及びナイロン 6-6 を熔融混練した。そのポリマー組成物を比較ポリマー 6 と呼ぶ。

【0 0 6 3】

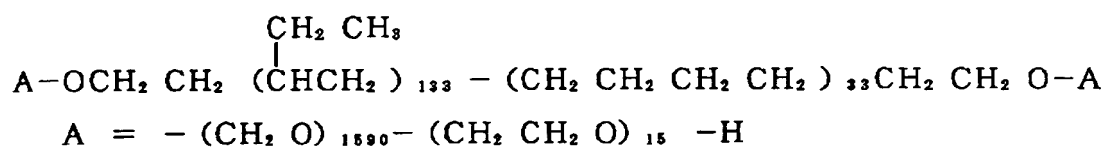
【化 1 3】



このポリマーとブロックコポリマー 1 と同様にして酸化防止剤及びナイロン 6-6 を熔融混練した。そのポリマー組成物を比較ポリマー 7 と呼ぶ。

【0 0 6 4】

【化 1 4】



このポリマーとブロックコポリマー 1 と同様にして酸化防止剤及びナイロン 6-6 を溶融混練した。そのポリマー組成物を比較ポリマー 8 と呼ぶ。

ブロックコポリマー 5 ~ 8 の諸物性を測定した結果を表 3 に示す。

【0 0 6 5】

【表 3】

表 3

		ブロックコポリマー5	ブロックコポリマー6	ブロックコポリマー7	ブロックコポリマー8
結晶化時間 (秒)		19	20	20	21
ビニル 径 60mm	真円度(μm)	28	25	25	28
	後収縮性(μm)	35	31	31	35
	ギヤ耐久性 (mg)	55	50	50	56
ビニル 径 100mm	真円度(μm)	23	20	20	24
	後収縮性(μm)	49	46	46	49
	ギヤ耐久性 (mg)	49	46	46	49

【0 0 6 6】

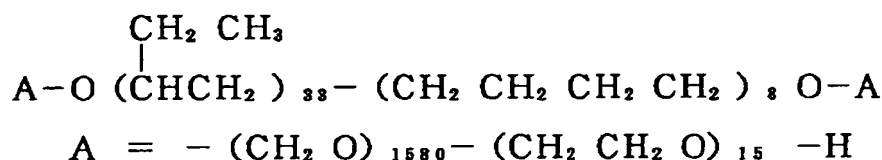
(比較ポリマー 2 及び 3)

ブロックコポリマー 1 の両末端ヒドロキシエチル化された液状水素添加ポリブタジエンの替わりに、ブタジエンの過酸化水素重合を行って製造された両末端水

酸基変性（ポリブタジエンの両末端に単に水酸基が結合している構造であり、ヒドロキシエチル基が結合しているものではない）を水素添加し、数平均分子量 2330 ヨウ素価  $18 \text{ g-I}_2 / 100 \text{ g}$ 、 $M_w/M_n = 2$ 、ブタジエンの 1, 2 結合構造を 80 モル%、1, 4 結合構造を 20 モル% もつの両末端がヒドロキシル化された液状水素添加ポリブタジエンを連鎖移動剤としてもちいたこと以外はブロックコポリマー 1 と同様に実験を行い更に同様に分析を行い以下の構造をもつ重合・触媒失活・乾燥・末端安定化されたポリマーを得た。

【0067】

【化 15】



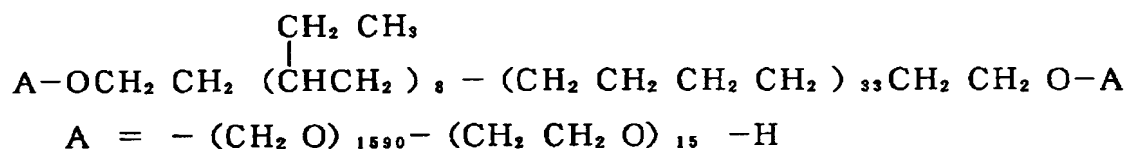
このポリマーとブロックコポリマー 1 と同様にして酸化防止剤及びナイロン 6-6 を熔融混練した。そのポリマー組成物を比較ポリマー 2 と呼ぶ。

【0068】

次に、ブロックコポリマー 1 の両末端ヒドロキシエチル化された液状水素添加ポリブタジエンの替わりに、ナフタレンジリチウムを触媒として、シクロヘキサンを溶媒として用い、ポリブタジエンの 1, 2 結合が 20 モル%、1, 4 結合が 80 モル%であるリビングポリマーを製造しエチレンオキシドと反応させた後、更に水素添加を行い、数平均分子量 2390、ヨウ素価  $11 \text{ g-I}_2 / 100 \text{ g}$ 、 $M_w/M_n = 1.5$  の 23℃、1 気圧でワックス状の両末端ヒドロキシエチル化された水素添加ポリブタジエンを用いたこと以外は実施例 1 と同様に実験を行い更に同様に分析を行い以下の構造をもつ重合・触媒失活・乾燥・末端安定化されたポリマーを得た。

【0069】

【化 1 6】



このポリマーとブロックコポリマー 1 と同様にして酸化防止剤及びナイロン 6-6 を熔融混練した。そのポリマー組成物を比較ポリマー 3 と呼ぶ。

比較ポリマー 2 及び 3 の諸物性を測定した結果を表 4 に示す。

【0 0 7 0】

【表 4】

表 4

		比較ポリマー 2	比較ポリマー 3
結晶化時間 (秒)		140	135
ビニル円 径 60mm	真円度(μm)	30	33
	後収縮性(μm)	45	46
	ギア耐久性 (mg)	120	130
ビニル円 径 100mm	真円度(μm)	35	36
	後収縮性(μm)	76	78
	ギア耐久性 (mg)	1 6 8 時間以前に歯折れ あり	1 6 8 時間以前に歯折れ あり

【0 0 7 1】

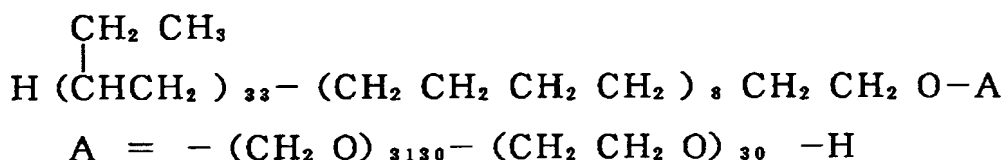
(比較ポリマー 4, 5)

ブロックコポリマー 1 の両末端ヒドロキシエチル化された液状水素添加ポリブ

タジエンの替わりに、片方のリビングアニオン末端を失活させたて製造した片末端ヒドロキシエチル化された 23℃、1 気圧で液状の水素添加ポリブタジエン（数平均分子量 2340、ヨウ素価  $18 \text{ g-I}_2 / 100 \text{ g}$ 、 $M_w/M_n = 1.8$ 、ブタジエンの 1, 2 結合構造を 80 モル%、1, 4 結合構造を 20 モル%）を連鎖移動剤としてもちいたこと以外は実施例 1 と同様に実験を行い更に同様に分析を行い以下の構造をもつ重合・触媒失活・乾燥・末端安定化されたポリマーを得た。

【0072】

【化 17】



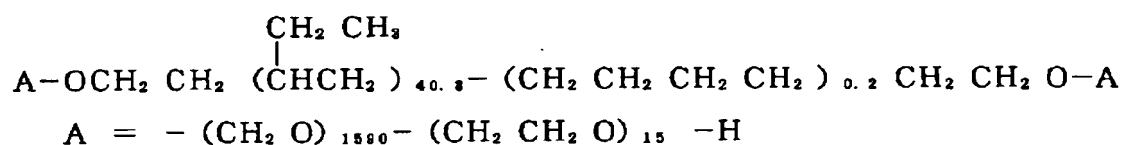
このポリマーをブロックコポリマー 1 と同様の酸化防止剤及びナイロン 6-6 を溶融混練した。そのポリマー組成物を比較ポリマー 4 と呼ぶ。

【0073】

次に、ブロックコポリマー 1 の両末端ヒドロキシエチル化された液状水素添加ポリブタジエンの替わりに、ポリブタジエンの 1, 2 結合が 99.5 モル%、1, 4 結合が 0.5 モル%であるリビングポリマーを製造しエチレンオキシドと反応させた後、更に水素添加を行い、数平均分子量 2390、ヨウ素価  $18 \text{ g-I}_2 / 100 \text{ g}$ 、 $M_w/M_n = 1.5$  の 23℃、1 気圧で液状の両末端ヒドロキシエチル化された水素添加ポリブタジエンを用いたこと以外は実施例 1 と同様に実験を行い更に同様に分析を行い以下の構造をもつ重合・触媒失活・乾燥・末端安定化されたポリマーを得た。

【0074】

【化 1 8】



このポリマーとブロックコポリマー 1 と同様にして酸化防止剤及びナイロン 6-6 を熔融混練した。そのポリマー組成物を比較ポリマー 5 と呼ぶ。

比較ポリマー 2 及び 3 の諸物性を測定した結果を表 5 に示す。

【0 0 7 5】

【表 5】

表 5

		比較ポリマー 4	比較ポリマー 5
結晶化時間 (秒)		100	30
ビニル 径 60mm	真円度(μm)	30	30
	後収縮性(μm)	41	40
	ギア耐久性 (mg)	100	70
ビニル 径 100mm	真円度(μm)	35	30
	後収縮性(μm)	70	75
	ギア耐久性 (mg)	90	80

【0 0 7 6】

(ブロックコポリマー 9 及び比較ポリマー 6)

ブロックコポリマー 1 の両末端ヒドロキシエチル化された液状水素添加ポリブ

タジエンのヨウ素価を 0 及び 25 g - I<sub>2</sub> / 100 g にしたこと以外は実施例と同様にして重合・触媒失活・乾燥・末端安定化を行いブロックコポリマー 1 のブロックコポリマーのヨウ素化のみが異なる構造のブロックコポリマーを得た。これらのブロックコポリマーにブロックコポリマー 1 と同様にして酸化防止剤及びナイロン 6-6 を溶融混練した。これらをそれぞれブロックコポリマー 9 (ヨウ素価 0) 及び比較ポリマー 6 (ヨウ素価 25) と呼ぶ。

ブロックコポリマー 9 及び比較ポリマー 6 の諸物性を測定した結果を表 6 に示す。

【0077】

【表 6】

表 6

		ブロックコポリマー 9	比較ポリマー 6
結晶化時間 (秒)		20	30
ビニル円 径 60mm	真円度 (μm)	25	43
	後収縮性 (μm)	31	35
	ギア耐久性 (mg)	50	110
ビニル円 径 100mm	真円度 (μm)	20	22
	後収縮性 (μm)	46	46
	ギア耐久性 (mg)	46	100

【0078】

(ブロックコポリマー 10、11)

ブロックコポリマー 1 の両末端ヒドロキシエチル化された液状水素添加ポリブタジエンの両末端ヒドロキシエチル化を両末端ヒドロキシブチル化及び両末端ヒ

ドロキシヘキシル化したこと以外は同様の液状水素添加ポリブタジエンを使用し、重合・触媒失活・乾燥・末端安定化を行いブロックコポリマー 1 のヒドロキシエチル基残渣部分がヒドロキシブチル残渣及びヒドロキシヘキシル残渣になったこと以外は同様の構造をもつブロックコポリマーを得た。

これらのブロックコポリマーにブロックコポリマー 1 と同様にして酸化防止剤及びナイロン 6-6 を溶融混練した。これらをそれぞれブロックコポリマー 3 (ヒドロキシブチル残渣をもつ) 及びブロックコポリマー 4 (ヒドロキシヘキシル残渣をもつ) と呼ぶ。ブロックコポリマー 10, 11 の諸物性を測定した結果を表 7 に示す。

【0079】

【表 7】

表 7

		ブロックコポリマー 10	ブロックコポリマー 11
結晶化時間 (秒)		22	28
ビッチ円 径 60mm	真円度 ( $\mu\text{m}$ )	28	30
	後収縮性 ( $\mu\text{m}$ )	34	35
	ギア耐久性 (mg)	55	58
ビッチ円 径 100mm	真円度 ( $\mu\text{m}$ )	24	25
	後収縮性 ( $\mu\text{m}$ )	50	53
	ギア耐久性 (mg)	51	52

【0080】

(ブロックコポリマー 12、13 及び比較ポリマー 7、8)

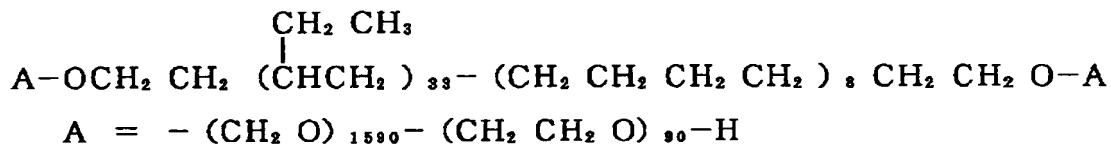
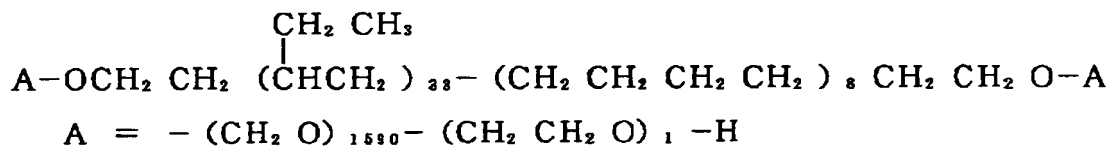
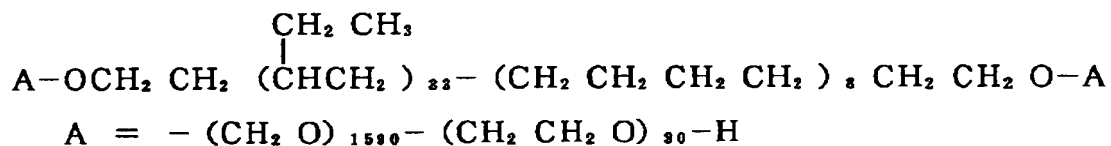
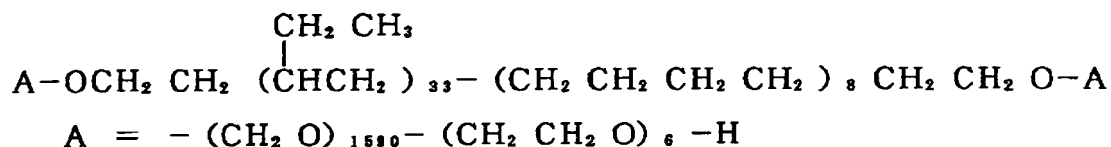
ブロックコポリマー 1 を重合する際にフィードするモノマー組成を変えたこと



以外はブロックコポリマー 1 の重合条件と同様に実験を行い重合・触媒失活・乾燥・末端安定化を行い以下の 4 種のポリマーを得た。

【0081】

【化 19】



【0082】

これらのポリマーにブロックコポリマー 1 と同様にして酸化防止剤及びナイロン 6-6 を溶融混練した。これらを上から順にそれぞれブロックコポリマー 12 及びブロックコポリマー 13 と呼ぶ。3 つめのポリマーを比較ポリマー 7 と呼び 4 つ目のポリマーを比較ポリマー 8 と呼ぶ。

ブロックコポリマー 12, 13 及び比較ポリマー 7, 8 の諸物性を測定した結果を表 8 に示す。

【0083】

【表 8】

表 8		ブロックポリマー-12	ブロックポリマー-13	比較ポリマー-7	比較ポリマー-8
ビッチ円 径 60mm	結晶化時間 (秒)	17	22	17	35
	真円度(μm)	27	23	45	45
	後収縮性(μm)	34	30	50	35
	ギヤ耐久性 (mg)	48	51	53	80
ビッチ円 径 100mm	真円度(μm)	24	20	44	45
	後収縮性(μm)	50	44	60	50
	ギヤ耐久性 (mg)	47	50	53	90

【0084】

(組成物 14 ~ 16 及び比較組成物 9)

ブロックポリマー 1、比較ポリマー 1 及びフェノキシイミン錯体を触媒として重合されたエチレン (10 モル%) - プロピレン (90 モル%) 液状ランダム共重合体 ( $M_n = 5220$ 、 $M_w/M_n = 1.3$ 、以降液状ランダム共重合体 1

と呼ぶ) を表 9 の組成で配合し溶融混練し諸物性を測定した。その結果を表 9 に示す。

【 0 0 8 5 】

【表 9】

表 9

		組成物 14	組成物 15	組成物 16	比較組成物 9
ブロックコポリマー 1 の重量部		2 0 部	3 0 部	7 0 部	1 0 部
比較ポリマー 1 の重量 部		8 0 部	7 0 部	3 0 部	9 0 部
液状ランダム共重体 1 の重量部		3 部	3 部	3 部	3 部
結晶化時間 (秒)		50	30	20	140
ビニル 径 60mm	真円度(μm)	27	26	25	30
	後収縮性(μm)	34	31	31	47
	ギア耐久性 (mg)	38	36	35	168時間以 前に歯折れ あり
ビニル 径 100mm	真円度(μm)	24	20	20	34
	後収縮性(μm)	49	47	46	76
	ギア耐久性 (mg)	39	38	37	168時間以 前に歯折れ あり

【 0 0 8 6 】

(組成物 1 7 ~ 2 0 及び比較組成物 1 0、1 1、1 2)

ブロックコポリマー 1、比較ポリマー 1 及びチーグラ触媒を使用して重合さ  
れたエチレン (1 0 モル%) - プロピレン (9 0 モル%) 液状ランダム共重合体

( $M_n = 5220$ 、 $M_w/M_n = 1.8$ 、以降液状ランダム共重合体 2 と呼ぶ)  
、エチレン (80 モル%) - プロピレン (20 モル%) 液状ランダム共重合体 ( $M_n = 5220$ 、 $M_w/M_n = 1.8$ 、以降液状ランダム共重合体 3 と呼ぶ) 及  
び エチレン (5 モル%) - プロピレン (95 モル%) 液状ランダム共重合体 ( $M_n = 5220$ 、 $M_w/M_n = 1.8$ 、以降液状ランダム共重合体 4 と呼ぶ) を  
表 10 の組成で配合し溶融混練し諸物性を測定した。その結果を表 10 に示す。

【0087】

【表 1 0】

表 1 0

	組成物17	組成物18	組成物19	組成物20	比較組成物10	比較組成物11	比較組成物12
ブロックコポリマー1の重量部	70部	70部	70部	70部	70部	70部	70部
比較ポリマー1の重量部	30部	30部	30部	30部	30部	30部	30部
液状ランダム共重体2の重量部	3部	0.1部	4部	6部	8部		
液状ランダム共重体3の重量部						3部	
液状ランダム共重体4の重量部							3部
結晶化時間(秒)	20	20	20	30	130	22	22
ビニル径 60mm	真円度( $\mu\text{m}$ )	23	23	23	23	23	23
	後収縮性( $\mu\text{m}$ )	29	30	29	30	30	31
	ギア耐久性 (mg)	32	45	32	43	80	90
ビニル径 100mm	真円度( $\mu\text{m}$ )	18	20	18	19	20	21
	後収縮性( $\mu\text{m}$ )	42	47	42	46	47	47
	ギア耐久性 (mg)	32	41	32	40	168時間 以前に歯 折れあり	168時間 以前に歯 折れあり

【0088】

(組成物21~25)

ブロックコポリマー1、比較ポリマー1及びチーグラ触媒を使用して重合されたエチレン(70モル%)ーブテンー1(30モル%)液状ランダム共重合体( $M_n = 7730$ 、 $M_w/M_n = 1.9$ 、以降液状ランダム共重合体5と呼ぶ)

及びジ脂肪酸カルシウム及びエチレングリコールジ脂肪酸エステルを表 9 の組成で配合し溶融混練し諸物性を測定した。その結果を表 1 1 に示す。

【 0 0 8 9 】

【表 1 1】

表 1 1

	組成物21	組成物22	組成物23	組成物24	組成物25
ブロックポリマー 1 の重量部	7 0 部	7 0 部	7 0 部	7 0 部	7 0 部
比較ポリマー 1 の重量 部	3 0 部	3 0 部	3 0 部	3 0 部	3 0 部
液状ランダム共重体 5 の重量部	3 部	3 部	3 部	3 部	3 部
ステアリン酸カルシウム		0.02部	0.02部	0.04部	0.04部
ベヘン酸カルシウム		0.02部	0.02部		
エチレングリコールステアレート			0.03部	0.06部	
エチレングリコールベヘンレート			0.03部		
結晶化時間 (秒)	20	20	20	20	20
ビニル円 径 60mm	真円度(μm)	23	20	18	23
	後収縮性(μm)	29	25	22	29
	ギヤ耐久性 (mg)	32	30	27	32
ビニル円 径 100mm	真円度(μm)	18	16	14	18
	後収縮性(μm)	42	38	35	42
	ギヤ耐久性 (mg)	32	30	25	33

【 0 0 9 0 】

【発明の効果】

本発明の両末端ヒドロキシアルキル化された水素添加液状ポリブタジエンブロックをもつポリアセタール A - B - A 型ブロックコポリマー及びこのブロックコポリマーを用いた特定の組成物が大口径ギア材として必要な 1. ハイサイクル性、2. 高いギア真円度、3. ギアの低後収縮性、4. 高いギア耐久性の 4 つを同時に満足させるものであり、更にその材料を用いて成型したピッチ円径 6 0 m m 以上の大口径ギアを提供することができた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ポリアセタール樹脂、及びその樹脂組成物において、大口径ギア材として必要な 1. ハイサイクル性、2. 高いギア真円度、3. ギアの低後収縮性、4. 高いギア耐久性の 4 つを同時に満足させる樹脂、樹脂組成物および成形体を提供する。

【解決手段】 特定のモノマー構造を持つ両末端ヒドロキシアルキル化された水素添加液状ポリブタジエンブロックを主鎖中にもつポリアセタール樹脂であって A-B-A 型ブロックコポリマー及びこのブロックコポリマーと特定の液状エチレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体組成物、及びそれを用いた成形体。

【選択図】 なし



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000033]

1. 変更年月日 1990年 8月16日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号  
氏 名 旭化成工業株式会社
2. 変更年月日 2001年 1月 4日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号  
氏 名 旭化成株式会社